



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001295134 A**(43) Date of publication of application: **26.10.01**

(51) Int. Cl

**D01F 6/76**  
**D02G 3/48**  
**D02J 1/22**  
**D06M 15/39**  
**// D06M101:30**

(21) Application number: **2000110498**(22) Date of filing: **12.04.00**(71) Applicant: **ASAHI KASEI CORP**(72) Inventor: **TANIGUCHI TATSU**  
**KATO JINICHIRO**(54) **POLYKETONE FIBER AND CORD**

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyketone fiber having excellent mechanical properties such as a high strength and elastic modulus, having a high dry heat shrinkage and the stress which causes, a strong shrink property when heated, and useful for a twisted cord, a processed cord, a tire - belt, a rubber-reinforcing material for a hose or the like.

SOLUTION: This polyketone fiber is made of a polyketone polymer with 1-oxotrimethylene composing <sup>3</sup>97 mol% of repeating units and possesses characteristics meeting the following (a) to (e): (a) a degree of crystallization =50-90%; (b) a degree of crystalline orientation <sup>3</sup>95%; (c) tensile strength <sup>3</sup>10 cN/dtex; (d) modulus of elongation <sup>3</sup>200 cN/dtex; and (e) the maximum heat shrinkage stress <sup>3</sup>0.8 cN/dtex.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-295134

(P2001-295134A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード<sup>\*</sup> (参考)

D 0 1 F 6/76

D 0 1 F 6/76

Z 4 L 0 3 3

D 0 2 G 3/48

D 0 2 G 3/48

4 L 0 3 5

D 0 2 J 1/22

D 0 2 J 1/22

J 4 L 0 3 6

D 0 6 M 15/39

D 0 6 M 15/39

// D 0 6 M 101:30

101:30

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-110498(P2000-110498)

(22) 出願日 平成12年4月12日 (2000. 4. 12)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 谷口 龍

宮城県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(72) 発明者 加藤 仁一郎

宮城県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(74) 代理人 100095902

弁理士 伊藤 稔 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリケトン繊維およびポリケトンコード

(57) 【要約】

【解決手段】 繰返単位の97モル%以上が1-オキソトリメチレンから構成されたポリケトンポリマーからなり、以下の(a)~(e)を満足する特性を備えたポリケトン繊維。

(a) 結晶化度=50~90%

(b) 結晶配向度 $\geq$ 95%

(c) 引張強度 $\geq$ 10cN/dtex

(d) 引張弾性率 $\geq$ 200cN/dtex

(e) 最大熱収縮応力 $\geq$ 0.8cN/dtex

【効果】 高強度、高弾性率の優れた力学物性を有し、熱収縮応力、乾熱収縮率が高く、熱時に強い収縮性を発揮する。従って、このポリケトン繊維は撚糸コード、処理コード、タイヤのベルト、ホースのゴム補強材料等に有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繰返単位の97モル%以上が1-オキソトリメチレンから構成されたポリケトンポリマーからなり、且つ以下の(a)～(e)を満足する特性を備えたことを特徴とするポリケトン繊維。

(a) 結晶化度=50～90%

(b) 結晶配向度 $\geq 95\%$

(c) 引張強度 $\geq 10 \text{ cN/dtex}$

(d) 引張弾性率 $\geq 200 \text{ cN/dtex}$

(e) 最大熱収縮応力 $\geq 0.8 \text{ cN/dtex}$

【請求項2】 最大熱収縮温度が100～250℃であり、150℃における乾熱収縮率が1～7%であることを特徴とする請求項1記載のポリケトン繊維。

【請求項3】 ポリケトン繊維の最大熱収縮応力が $0.9 \text{ cN/dtex}$ 以上であることを特徴とする、請求項1又は2記載のポリケトン繊維。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のポリケトン繊維からなる撚糸コードであって、下記式(1)で表される撚係数Kが1000～30000の範囲で撚糸されている撚糸コードであり、且つ該コードの最大熱収縮応力が $0.6 \text{ cN/dtex}$ 以上であることを特徴とするポリケトン撚糸コード。

$$K=Y \times D^{0.5} \quad \dots (1)$$

(ここで、Yは1m当たりの撚数(T/m)、Dはポリケトン繊維の繊度(dtex)である。)

【請求項5】 ポリケトン繊維がレゾルシン-ホルマリン-ラテックス樹脂により処理された処理コードであるポリケトン繊維処理コードであって、最大熱収縮応力が $0.2 \text{ cN/dtex}$ 以上、150℃における乾熱収縮率が0.5～6%であることを特徴とするポリケトン処理コード。

【請求項6】 最大熱収縮応力が $0.3 \text{ cN/dtex}$ 以上、150℃における熱収縮率が1～4%であることを特徴とする請求項5記載のポリケトン処理コード。

【請求項7】 最大熱収縮力が $500 \text{ cN/コード}$ 以上\*

$$1.01 \times \sigma_T \leq \sigma_D (\text{cN/dtex}) \leq 10 \times \sigma_T \quad \dots (2)$$

$$100 \leq T (^\circ\text{C}) \leq 270 \quad \dots (3)$$

(ここで、 $\sigma_T$ はポリケトン撚糸コードの温度Tにおける熱収縮応力である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた力学特性と高い熱収縮特性を有するポリケトン繊維、該ポリケトンコード及びそれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、高強度・高弾性率の優れた力学特性を有し、かつ、極めて高い熱収縮性を有するポリケトン繊維、ポリケトンコード及びそれらの製造方法に関する。本発明のポリケトン繊維は衣料用途や産業用資材用途など幅広く適用可能であり、とりわけ加工時或使用時に熱収縮および熱収縮力を発現ことが要求される産業用資材

\*であることを特徴とする、請求項5又は6記載のポリケトン処理コード。

【請求項8】 請求項1～4のいずれかに記載のポリケトン繊維からなる短繊維であって、平均繊維長が0.1～100mmであることを特徴とするポリケトン短繊維。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載のポリケトン繊維およびポリケトンコードを少なくとも一部に使用していることを特徴とする繊維製品。

10 【請求項10】 繊維製品がタイヤコードであることを特徴とする請求項9記載の繊維製品。

【請求項11】 ポリケトンポリマーを溶剤に溶解して繊維状とした後に溶剤を除去乾燥し2段以上の熱延伸を行うポリケトン繊維の紡糸方法において、最終熱延伸温度を $T_L$ 、最終の1段前の延伸温度を $T_B$ としたときに、 $110^\circ\text{C} \leq T_L \leq T_B - 3^\circ\text{C}$ の範囲にて1.01～1.5倍の倍率で熱延伸を行う工程を含むことを特徴とするポリケトン繊維の製造方法。

20 【請求項12】 熱延伸を行った直後に該熱延伸糸に $0.5 \sim 4 \text{ cN/dtex}$ の範囲の張力をかけたまま、冷却速度 $30^\circ\text{C/秒}$ 以上の速度で $50^\circ\text{C}$ 以下の温度まで急冷却する工程を含むことを特徴とする請求項11記載のポリケトン繊維の製造方法。

【請求項13】 熱延伸後のポリケトン繊維或いは熱延伸後に急冷却したポリケトン繊維を $50 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度にて0.980～0.999倍の緩和熱処理を行った後に巻取る工程を含むことを特徴とする請求項11又は12記載のポリケトン繊維の製造方法。

30 【請求項14】 ポリケトン撚糸コードをレゾルシン-ホルマリン-ラテックス液に浸漬後、熱処理するポリケトン処理コードの製造方法において、撚糸コードの熱処理温度を $T (^\circ\text{C})$ 、熱処理時に印可する張力を $\sigma_D (\text{cN/dtex})$ とした時に、 $\sigma_D$ および $T$ が下記式(2)、(3)の範囲内であることを特徴とする工程を含むポリケトン処理コードの製造方法。

分野、特にベルトやタイヤコード等の補強用繊維材料として有用である。

## 40 【0002】

【従来の技術】 近年、一酸化炭素とエチレン、プロペンのようなオレフィンパラジウムやニッケルを触媒として重合させることにより、一酸化炭素とオレフィンが実質完全に交互共重合した脂肪族ポリケトンポリマーが得られることが見出され(1997年発行「工業材料」12月号、5頁)、以後ポリケトンポリマーの繊維化の検討が行われている。ポリケトン繊維は、従来のポリオレフィン繊維に比べて融点が高く、また高強度・高弾性率の繊維が得られることが知られており、この優れた物性を活かして産業用資材、土木用資材、生活資材、衣料用

途など幅広い用途への展開が検討されている。中でも高強度、高弾性率の優れた機械的特性と高融点の熱的特性を活かして産業用資材用途、特にタイヤコード用途への展開が期待されている。タイヤコードにおいても用途や使用部位によっては要求される性能が全く異なり、例えばタイヤのカーカス部の心材として用いられるカーカスプライ等のコード用途では高強度でかつ熱収縮力の小さい特性が要求され、一方カーカスやベルトの形態維持等の目的で用いられるキャッププライやエッジプライ等のコード用途では高強度でかつ熱収縮力の大きい特性が要求される。

【0003】ポリケトン繊維においては高強度・高弾性率繊維でありながら熱収縮率が小さく、高物性で安定した熱収縮特性を有する繊維が得られるようになっており（例えば、特願平11-77220号、特願平11-227035号、特願平11-330939号）、カーカスプライ等の用途への展開が期待されている。しかしながら、その一方では、キャッププライやエッジプライに適したポリケトン繊維についてはこれまで一切知られておらず、高強度・高弾性率でありながら高い熱収縮力を有するポリケトン繊維の開発が望まれている。

【0004】これまで高強度、高弾性率のポリケトン繊維については、いくつかの技術が開示されており、例えば、特開平1-124617号公報、Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 36, 1, 291-292, Prog. Polym. Sci., Vol. 22, 8, 1547-1605 (1997)では熔融紡糸を行う方法が、また、特開平2-112413号公報、特表平4-505344号公報、特開平2-112413号公報、特開平4-228613号公報、特表平7-508317号公報、特表平8-507328号公報、米国特許5955019号、WO9918143号公開パンフレットでは溶剤を用いて湿式紡糸を行う方法が開示されている。これらの文献では、熔融紡糸や湿式紡糸によって得られたポリケトン未延伸糸を加熱下で高度に延伸することで高強度・高弾性率のポリケトン繊維を得る技術が開示されている。しかしながら、これらの文献に記載されている方法で紡糸・延伸したポリケトン繊維は強度10 cN/dtex以上、弾性率200 cN/dtex以上の高強度・高弾性率の性能は得られるものの、熱時に強い収縮力を示すポリケトン繊維及びその製造技術については一切開示されていない。

【0005】また、特開平9-324377号公報などにはポリケトン繊維からなるタイヤコードに関する技術が示されており、その中ではポリケトン繊維をタイヤコードに加工する際に緊張熱処理をすることが開示されている。しかしながら、たとえ高い熱収縮応力や熱収縮率を有するポリケトン繊維を用いても、加工工程の熱処理によってポリケトン繊維の熱収縮応力や熱収縮率は低下

してしまい、ポリケトン処理コードの熱収縮力は不十分なものになってしまう。さらには、特開平11-334313号公報ではラジアルタイヤのカーカス層にポリケトン繊維からなる処理コードを用いる技術が開示されている。しかしながら、この文献においても、キャッププライやエッジプライにポリケトン繊維を適用すること、キャッププライやエッジプライに適用可能な高い熱収縮応力を有するポリケトン処理コードに関する技術については一切開示されていない。以上のように、高強度、高弾性率の優れた力学特性を有しながら極めて高い熱収縮応力を有するポリケトン繊維やポリケトン繊維処理コードおよびそれらを製造する技術についてはこれまで一切知られていない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、高強度・高弾性率のポリケトン繊維において、熱時に高い収縮力を有するポリケトン繊維及びその製造方法を提供することにある。更には、キャッププライやエッジプライ等のタイヤ補強材として使用した際にタイヤ形態の緩みや弛みを抑制するタガ性能を有するポリケトン処理コード及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を達成するために、ポリケトン繊維の製造条件を鋭意検討した結果、ポリケトン繊維を高度に熱延伸した後に特定条件の温度・張力下で処理することがその対策となる可能性を見出し、さらに検討した結果、本発明に達した。即ち、本発明は、繰返単位の97モル%以上が1-オキソトリメチレンから構成されたポリケトンポリマーからなり、以下の(a)～(e)を満足する特性を備えたポリケトン繊維である。

(a) 結晶化度=50～90%

(b) 結晶配向度 $\geq 95\%$

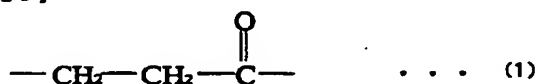
(c) 引張強度 $\geq 10 \text{ cN/dtex}$

(d) 引張弾性率 $\geq 200 \text{ cN/dtex}$

(e) 最大熱収縮応力 $\geq 0.8 \text{ cN/dtex}$

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるポリケトンポリマーは、繰返単位の97モル%以上が1-オキソトリメチレンから構成されたポリケトンポリマーである。なお、1-オキソトリメチレンから構成される繰返単位とは下記構造式(1)で表される基である。

#### 【化1】



繰返単位中の1-オキソトリメチレンの割合が高いほど高強度・高弾性率、高耐熱性の繊維が得られることから、97モル%以上、好ましくは99モル%以上、最も

好ましくは100モル%が1-オキソトリメチレンであることが望ましい。

【0009】オレフィンと一酸化炭素が結合した繰返単位同士は、部分的にケトン基同士、オレフィン同士がつながっていてもよいが、90重量%以上がオレフィンと一酸化炭素が交互に配列したポリケトンポリマーであることが望ましい。耐光性、耐熱性、高温時の物性の低下の観点からオレフィンと一酸化炭素が交互に配列した部分の含有率は多ければ多いほどよく、好ましくは97重量%以上、最も好ましくは100重量%である。また、必要に応じてプロペン、ブテン、ヘキセン、シクロヘキセン、ペンテン、シクロペンテン、オクテン、ノネン等のエチレン以外のオレフィンやメチルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、スチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、ビニルピロリドン、塩化ビニル等の不飽和炭化水素を有する化合物を共重合してもよい。

【0010】ポリケトンポリマーの重合度としては、本発明の実施例に記載した方法で測定される極限粘度で1〜20であることが望まれる。極限粘度が1未満では分子量が低すぎて高強度のポリケトン繊維を得ることが困難となるばかりか、凝固系の物性（強度・伸度）が低くなるため紡糸時や乾燥時、延伸時に毛羽や糸切れ等の工程上のトラブルが多発する。一方、極限粘度が20を超えるとポリマーの重合に時間、コストがかかるばかりか、均一な溶解が困難となり紡糸性や繊維物性にも悪影響が出る。このため、本発明に用いるポリケトンポリマーの極限粘度としては、好ましくは1〜20、より好ましくは2〜10、特に好ましくは3〜8であることが望ましい。

【0011】本発明のポリケトン繊維は結晶化度が50〜90%、結晶配向度が95%以上の結晶構造を有することが必要である。結晶化度が50%未満の場合、繊維の構造形成が不十分であり十分な強度が得られないばかりか熱時の収縮特性、寸法安定性も不安定となる。このため、結晶化度としては50〜90%、好ましくは60〜85%であることが望ましい。また、結晶配向度は95%未満の場合、分子鎖の配向が不十分で十分な弾性率を有する繊維が得られないため、結晶配向度としては95%以上、好ましくは97%以上であることが望ましい。

【0012】また、本発明のポリケトン繊維は引張強度が10cN/dtex以上、引張弾性率が200cN/dtex以上であることが必要である。引張強度は高いほど、強度の要求される分野での使用が可能となったり、使用する繊維の重量を少なくすることが出来るようになるため、10cN/dtex以上、好ましくは15cN/dtex以上であることが望ましい。また、引張弾性率は高いほど同一荷重下での寸法変化が小さく形態

安定性に優れることから、200cN/dtex以上、好ましくは300cN/dtex以上であることが望ましい。

【0013】本発明のポリケトン繊維は最大熱収縮応力が0.8cN/dtex以上であることが特に必要である。熱収縮応力が0.8cN/dtex未満である場合、撚りコードや処理コードとした際の熱収縮力は原糸の値より1割以上も低下するため、成型品をしっかりと効率的に締め付ける力が不足し、形態保持のタガ材としての機能が十分に果たせなくなる。このため、ポリケトン繊維の最大熱収縮応力としては0.8cN/dtex以上、好ましくは0.9cN/dtex以上であることが望ましい。最大熱収縮応力が1.0cN/dtex以上であることが特に望ましく、この場合従来の繊維素材（例えばナイロン6・6やポリエチレンテレフタレート）に比べて2倍近い熱収縮応力となり、使用する繊維の量を大幅に減らし軽量化が可能となる。

【0014】本発明のポリケトン繊維の高い熱収縮特性を最も効果的に活用するには、加工時の処理温度や使用時の成型品の温度が、最大熱収縮応力を示す温度（以下最大熱収縮温度という）と近い温度であることが望ましい。タイヤコードやベルト等のゴム補強用繊維材料として用いられる場合、RFL処理温度や加硫温度等の加工温度が100〜250℃であること、また、繰返し使用や高速回転によってタイヤやベルト等の材料が発熱した際の温度は100〜200℃にもなること等から最大熱収縮温度は100〜250℃の範囲であることが望ましい。最大熱収縮温度が100℃未満の場合、パッケージに巻取る際や製品を通常の条件で使用する際でも比較的高い収縮応力が発生してしまい、巻きしまりや製品の歪み等の問題が起こり易くなる。更に、処理コードへ加工する際に行うRFL処理によって最大熱収縮応力が大きく低下してしまい、十分な熱収縮応力を有するタイヤコードを得ることが困難になる。また、最大熱収縮温度が250℃を超えると、熱処理時に繊維の変性が起こり易く熱応力特性を有効に活用することが困難となる。このため、最大熱収縮温度としては好ましくは100〜250℃、より好ましくは150〜240℃であることが望ましい。

【0015】また、本発明のポリケトン繊維は高い熱収縮応力を有するとともに、乾熱処理時の収縮率も従来のポリケトン繊維に比較して高いという特性を有する。乾熱収縮率は加工条件や用途によって要求される性能が異なるため、一概に定義することは困難であるが、150℃、30分の乾熱処理における収縮率として1%以上であることが望ましい。より好ましい性能としては2%以上、さらに好ましくは3%以上、特に好ましくは4%以上の収縮率を有することが望ましい。一方で、乾熱収縮率が大きすぎる場合、パッケージに巻取った際の巻きしまりが顕著になる問題が生じるため、好ましくは7%以

下、より好ましくは6%以下であることが望ましい。

【0016】本発明のポリケトン繊維の単糸繊維および単糸数については特に制限はなく、単繊維、長繊維のいずれでもよい。単糸繊維としては好ましくは0.01~100 d t e x、単糸数1~10000 f、総繊維度30~100000 d t e xの範囲であり、より好ましい範囲としては単糸繊維0.1~10 d t e x、単糸数10~5000、総繊維度100~10000である。マルチフィラメントの場合には必要に応じて撚糸されていても良い。撚数は単糸繊維度、総繊維度、用途等に応じて変化するため一概には定義できないが、通常は繊維長さ1m当たり2~1000回程度である。また、ポリケトン繊維中には、目的に応じて、油剤、酸化防止剤、クエンチング剤、ラジカル捕捉剤、重金属不活性化剤、ゲル化抑制剤、艶消剤、紫外線吸収剤、顔料等の添加剤、他のポリマー等を含んでいてもよい。

【0017】以下、本発明においてポリケトン繊維を製造する方法を例示するが、これらの方法によって本発明のポリケトン繊維は何ら限定されるものではない。上述したポリケトンポリマーを用いてポリケトン未延伸糸の紡糸が行われるが、未延伸糸の製造方法については特に制限はなく、従来公知の紡糸方法をそのままあるいは必要に応じて改良して用いることが出来る。例えば、湿式紡糸法を採用する場合、溶剤の安全性、取扱性の観点からハロゲン化亜鉛塩溶液を溶剤とする湿式紡糸方法が好適に用いられる。ハロゲン化亜鉛を溶剤とする湿式紡糸法としては、例えば、ハロゲン化亜鉛を15~80重量%含有する溶液にポリケトンポリマーを2~30重量%溶解してドープとし、温度50~130℃にて紡糸口金より凝固浴に吐出し、ドープを糸状物とし、得られた糸状物を必要に応じて洗浄して溶剤を除去した後に速度0.01~100 m/分にて引取ることによってポリケトン凝固糸が得られる。さらに引き続き、この凝固糸を加熱乾燥することによってポリケトン未延伸糸を得ることが出来る。引取られた未延伸糸は一旦巻取機に巻取った後に、或いは巻取ることなく引き続き連続して延伸工程に供される。

【0018】ポリケトン繊維の延伸法としては、糸をガラス転移温度よりも高い温度に加熱して引き伸ばす熱延伸法が好適に用いられ、一段或いは二段以上の多段にて延伸する。加熱延伸方法としては、加熱したロール上やプレート上或いは加熱気体中を走行させる方法や、走行糸にレーザーやマイクロ波又は遠赤外線を照射する方法等従来公知の装置、方法をそのまま或いは改良して採用することが出来る。伝熱効率及び糸温度の均一性の観点から、加熱ロール、加熱プレート上での延伸が好ましく、ロールとプレートを併用した延伸法であってもよい。また、ロールやプレートの周囲を密閉し、密閉空間内に加熱気体を充填するとより温度が均一な延伸が可能となり好ましい。好ましい延伸温度範囲としては110

℃~融点、さらに好ましくは融点-50℃~融点-5℃の範囲である。未延伸糸から最終延伸糸までの総延伸倍率は好ましくは10倍以上、より好ましくは12倍以上、特に好ましくは15倍以上の倍率まで延伸することが望ましい。

【0019】以上のような従来公知の方法で10倍以上の高倍率で熱延伸されたポリケトン繊維の最大熱収縮応力は、通常はたかだか0.7~0.8 c N/d t e xの範囲であり、これだけでは本発明の高い熱収縮特性を有するポリケトン繊維を得ることは出来ない。本発明者らは、① 多段熱延伸工程において最後に特定の温度、倍率にて延伸すること、および/または② 熱延伸が終了した直後に、繊維に高い張力をかけたまま急冷却することによって本発明の高い熱収縮特性を有するポリケトン繊維が得られるようになることを見出した。

【0020】①の多段熱延伸工程において最後の特定の温度及び倍率にて延伸する方法とは、最終熱延伸温度を $T_L$ とし、最終の1段前の延伸温度を $T_B$ としたときに、 $110^{\circ}\text{C} \leq T_L \leq T_B - 3^{\circ}\text{C}$ の温度にて1.01~1.5倍の倍率で延伸することである。多段熱延伸において $T_L$ が $T_B - 3^{\circ}\text{C}$ を超えた温度にして延伸した場合、極めて高い熱収縮応力や乾熱収縮率を有する繊維を得ることは困難となる。一方、 $T_L$ が $110^{\circ}\text{C}$ より低温になると、巻取った糸が激しく収縮してパッケージが巻取機から取外せなくなる問題やパッケージの形態が著しく損なわれる問題が発生する。このため、最終熱延伸温度 $T_L$ としては $110^{\circ}\text{C} \sim T_B - 3^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150^{\circ}\text{C} \sim T_B - 5^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim T_B - 10^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。

【0021】また、この際の最終延伸時の延伸倍率は1.01~1.5倍であることが重要である。延伸倍率が1.01倍未満の場合、非晶部に与える歪み量が不十分で高い熱収縮応力、熱収縮率を有するポリケトン繊維を得ることが出来ない。一方、延伸倍率が1.5倍を超える場合、非晶分子鎖に強い負荷がかかり毛羽や単糸切れ等の工程上のトラブルが多発するばかりか、延伸糸の強度低下を引き起こしてしまう。このため、最終延伸倍率としては1.01~1.5倍、好ましくは1.02~1.3倍、より好ましくは1.03倍~1.2倍であることが望ましい。

【0022】②の熱延伸が終了した直後に、繊維に高い張力をかけたまま急冷却する方法とは、熱延伸糸を行った直後に該熱延伸糸に0.5~4 c N/d t e xの高い張力をかけたまま、冷却速度30℃/秒以上の速度で50℃以下の温度まで急冷却することである。本発明者らは、熱延伸を行った直後の熱延伸で繊維に強い張力を印可したまま急冷却した場合、非晶部に歪みを残した高い熱収縮特性を有するポリケトン繊維が得られることを見出した。

【0023】この際に印可する張力は0.5 c N/d t

9  
 $e x$  以上であることが必要である。張力  $0.5 \text{ cN/dtex}$  未満の場合、非晶部に残る歪みが小さく得られる繊維の熱収縮力が不十分である。一方、張力が  $4 \text{ cN/dtex}$  を超える場合には、繊維を安定して巻取ることが困難となる場合や毛羽・単糸切れ等の問題も起こり易くなる。このため、印可する張力としては  $0.5 \sim 4 \text{ cN/dtex}$ 、好ましくは  $0.8 \sim 3 \text{ cN/dtex}$ 、より好ましくは  $1 \sim 2 \text{ cN/dtex}$  の範囲である。またこの際、延伸糸を  $30^\circ\text{C}/\text{秒}$  以上の速度で  $50^\circ\text{C}$  以下まで急冷却することが必要である。冷却速度が  $30^\circ\text{C}/\text{秒}$  未満の場合、繊維の熱収縮応力は不十分となる。また、冷却終了点の温度が  $50^\circ\text{C}$  より高温の場合にも同様に得られる繊維の熱収縮応力は不十分となる。このため、冷却速度としては  $30^\circ\text{C}/\text{秒}$  以上、より好ましくは  $50^\circ\text{C}/\text{秒}$  以上、さらに好ましくは  $100^\circ\text{C}/\text{秒}$  以上であることが望ましい。

【0024】また、急冷却終了点の温度は  $50^\circ\text{C}$  以下、より好ましくは  $40^\circ\text{C}$  以下、さらに好ましくは  $30^\circ\text{C}$  以下であることが望ましい。また、装置の取扱性、製造コストの点から急冷終了点の温度は、 $-40^\circ\text{C}$  以上、より好ましくは  $0^\circ\text{C}$  以上、さらに好ましくは  $10^\circ\text{C}$  以上であることが望ましい。延伸糸を急冷却する方法としては特に制限はなく、冷却されたロールやプレート等の固体、水や油等の液体、空気や窒素等の気体に接触せしめる等のような方法を採用してもよく、これらの冷却媒体を併用してもよい。伝熱効率、製造コストの点からロールを用いた冷却方法が好適に用いられる。ロールを用いて冷却する場合、回転速度が速い場合や延伸糸の総繊度が大きい場合には、延伸糸が持ち込む熱量によってロール表面の温度が高くなるため、ロール温度を一定に保つようにすることが肝要である。具体的には、例えば、ロール内部に冷却水を流す、ロール表面に冷却風を吹き付ける、ロール表面に冷却水、冷却油剤を付与する等の方法が好適に用いられる。また、ロール上での延伸糸の滑りは印可された張力の緩和につながり、得られるポリケトン繊維の熱収縮応力の低下が起こるため、ロール表面の材質を鏡面等の摩擦係数の高い材料にしてロール上の延伸糸の滑りを抑制することが重要である。

【0025】以上のような方法で高い熱収縮応力、熱収縮率を有するポリケトン繊維が得られるようになるが、このような繊維には弾性歪みの残留が多く、パッケージに多量の繊維を巻き付けた場合、巻き付けられた繊維の収縮力によって巻きしまりが起こりパッケージが巻き取り機から取り外せない問題、パッケージの形態が崩れる問題、スムーズにパッケージから繊維を解除出来ない問題が起こり易く、多量の糸を巻付けたパッケージが得られなくなる欠点がある。本発明者らは高熱収縮応力を有するポリケトン繊維を  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度下で緩和熱処理をすることで、高い熱収縮応力及び熱収縮率を殆ど損なうことなく上述の巻きしまりやパッケージ形態の間

10  
 題を大幅に改善出来ることを見出した。熱処理温度が  $100^\circ\text{C}$  を超える場合、上述の結晶相転移によって繊維構造が安定化され熱収縮応力が低下してしまう。また、処理温度が  $50^\circ\text{C}$  未満の場合、繊維が受けた弾性歪みの緩和が殆ど起こらず巻きしまりやパッケージ形態は改善されない。

【0026】本発明において緩和熱処理とは、熱処理前の繊維長を  $L_0$  が熱処理後の繊維長  $L_1$  として緩和倍率  $= L_0 / L_1$  が  $1$  未満であることを意味する。緩和倍率としては  $0.980 \sim 0.999$  倍、好ましくは  $0.990 \sim 0.998$  倍、より好ましくは  $0.995 \sim 0.997$  倍が望ましい。このような緩和熱処理を行うことで、歪みを熱緩和されたポリケトン繊維を、速度規制ロールを介して或いは直接巻取機にて巻取ってパッケージとする。巻取りの際の張力は、高すぎるとポリケトン繊維の弾性歪みによる巻きしまりが発生する。また、巻取り張力が低すぎるとパッケージの巻取形態の崩れが発生し易くなるため、好ましくは  $0.001 \sim 0.8 \text{ cN/dtex}$ 、より好ましくは  $0.01 \sim 0.3 \text{ cN/dtex}$  の範囲で巻き取ることが望ましい。また、パッケージの形態については特に制限はなく、チーズ状、コーン状、ケーキ状、バーン状等どのような形態であってもよい。総繊度が  $300 \text{ dtex}$  以上のような太繊度のフィラメントを巻取場合には、チーズ状、バーン状のパッケージ形態が好適に用いられる。

【0027】また、本発明のポリケトン繊維は短繊維として用いてもよく、上述の延伸・熱処理方法にて得られた本発明のポリケトンフィラメントを糸長方向にカットすることで得られる。短繊維の長さについては特に制限はなく、使用環境、使用目的に応じて任意の長さにカットすればよいが、通常は短繊維の平均長で  $0.1 \sim 100 \text{ mm}$  の長さのものが好適に用いられる。平均長が  $0.1 \text{ mm}$  未満の場合、紡績が困難となる等、加工性、取扱性に問題が生じる。一方、平均長が  $100 \text{ mm}$  を超える場合には、紡績の工程通過性に問題が生じ易い。なお、本発明において短繊維の平均長  $L$  (mm) は、1本の短繊維の長手方向(繊維軸方向)の長さを繊維長  $L_i$  として、任意に選ばれた  $100$ 本の短繊維の平均の長さとして以下の式(3)で算出される。このような短繊維は、コンクリートなどの補強材料として或いは紡績糸として編物やロープなどの用途に有用である。

【数1】

$$L = \sum_{i=1}^{100} L_i \div 100 \quad \dots (3)$$

【0028】以上のようにして得られたポリケトン繊維は、そのまま或いは必要に応じて撚糸、仮撚、嵩高加工、捲縮加工、捲回加工などの加工を施した加工糸とし、更に、織物や編物或いは不織布に加工した繊維製品として用いることが出来る。本発明のポリケトン繊維を



撚糸した撚糸物（撚糸コード）は、本発明のポリケトン繊維と同様に高い熱収縮応力、熱収縮率を示す。撚糸の種類、方法、合撚本数については特に制限はなく、本発明のポリケトン繊維の撚糸の種類としては例えば、片撚糸、もろ撚糸、ピッコもろ撚糸、強撚糸などが挙げられる。合撚する本数も特に制限はなく1本撚り、2本撚り、3本撚り、4本撚り、5本撚りのいずれでもよく6本以上の合撚であってもよい。

【0029】また、撚糸数についても単糸繊度や総繊度によって変化するため特に制限はなく、加工条件、使用環境に応じて任意に撚糸数を選定すればよい。例えば、単糸繊度が0.01~10 d t e x、総繊度が30~10000 d t e xであるポリケトンマルチフィラメントからなる撚糸コードの場合には、下式(4)で表される撚り係数Kが1000~30000の範囲で撚糸されたものが好適に用いられる。Kが1000未満の場合、コードの耐疲労性の低下が起こり易い。一方、Kが30000を超える場合、コードの強度が低下する。このため、撚係数には1000~30000、好ましくは5000~25000であることが望ましい。

$$K = Y \times D^{0.5} \quad \dots (4)$$

〔ここで、Yは1m当たりの撚数（T/m・d t e x<sup>0.5</sup>）、Dはポリケトンマルチフィラメントの総繊度（d t e x）である。〕

撚り係数Kが上述の範囲内にあるポリケトン撚糸コードの最大熱収縮応力は0.6 c N/d t e x以上であることが望ましい。撚糸コードの最大熱収縮応力が0.6 c N/d t e x未満の場合、原糸の熱収縮力が十分に活かされないばかりか、処理コードに加工する際や成型品に加工する際に熱収縮力が大幅に低下してしまい、成型品となった際の締め付け力が不足するようになる。撚糸コードの最大熱収縮応力は、撚り構造や撚数により異なるが、原糸の最大熱収縮応力の75%以上、より好ましくは80%以上の熱収縮応力を有することが望ましく、具体的な値としては0.6 c N/d t e x以上、より好ましくは0.7 c N/d t e x以上、特に好ましくは0.8 c N/d t e x以上の最大熱収縮応力を有することが望ましい。

【0030】ポリケトン撚糸コードを引き続き濃度10\*

$$1.01 \times \sigma_T \leq \sigma_D \text{ (c N/d t e x)} \leq 10 \times \sigma_T \quad \dots (5)$$

〔ここで、 $\sigma_T$ はポリケトン撚糸コードの温度Tにおける熱収縮応力であり、本発明の実施例記載の方法で求められる。また、熱処理温度T=100~270℃である。〕

【0032】本発明のポリケトン撚糸コードの熱処理温度T（℃）に対する熱収縮応力 $\sigma_T$ の関係の一例を図1に示す。処理コードを熱処理する際には熱運動による非晶分子鎖の緩和が起こるが、処理時に張力を印可することでこの緩和を抑制することが出来る。 $\sigma_D$ が $\sigma_T$ の1.01倍未満である場合、熱処理時に非晶分子鎖の緩和が

\*~30重量%のレゾルシン-ホルマリン-ラテックス

(RFL)液を付着させ、少なくとも100℃の熱をかけて固着させる工程（いわゆるDip処理）を通すことでポリケトン処理コードが得られる。本発明のポリケトン処理コードはゴムなどの材料中に埋め込まれた際に強い収縮を発現する能力を有する。具体的には、最大熱収縮応力が0.2 c N/d t e x以上、150℃における乾熱収縮率が0.5%以上であることが必要である。処理コードの最大熱収縮応力が0.2 c N/d t e x以上であれば従来素材（ナイロン6・6など）と同等の収縮力であり、キャップブライ、エッジブライ等のタガ材としての機能を果たすのに十分となる。処理コードの最大熱収縮応力は高ければ高いほど使用繊維量を減らしタイヤの軽量化が可能となるため、0.2 c N/d t e x以上、好ましくは0.3 c N/d t e x以上、より好ましくは0.4 c N/d t e x以上の最大熱収縮応力を有することが望まれる。また、特にキャップブライ、エッジブライのタイヤコードとして用いる場合はコード1本あたりの熱収縮力が高いことが要求され、用いる原糸の繊度および撚糸数を適正にして、コードあたりの最大熱収縮力を400 c N以上、好ましくは500 c N以上、特に好ましくは600 c N以上とすることが望ましい。

【0031】また、本発明の処理コードには高熱収縮力と併せて高い熱収縮率を有することが求められる。高熱収縮力でありながら熱収縮率が低いと、成型時の僅かな寸法変化によって処理コードの収縮率が損なわれる問題や同一寸法に安定して成形することが困難となる問題などが生じる。一方、熱収縮率が大きすぎるとタイヤに成形する際の寸法変化が大きく、設計通りの安定した成形が困難となる。このため、150℃における乾熱収縮率として0.5%~5%、好ましくは1~4%、より好ましくは2~3%の熱収縮率を有することが望ましい。このような高い熱収縮特性を有するポリケトン処理コードを得るためには、撚糸コードにRFL液を付着せしめて乾燥、熱処理を行う際に、該コードに印可する張力を特定の範囲に制御することが極めて重要である。即ち、撚糸コードの熱処理温度をT（℃）、熱処理時に印可する張力を $\sigma_D$ （c N/d t e x）とした時に、 $\sigma_D$ を下式(5)の範囲内とすることである。

支配的に起こり、処理コードの最大熱収縮応力の低下度合いが大きくなって処理コードの最大熱収縮応力が不十分となる。一方、 $\sigma_D$ が $\sigma_T$ の10倍を超えると撚り構造が不安定になり処理コードの撚り縮みが大きくなったり、場合によっては処理時にコードの破断が起こる問題が生じる。このため、処理コードに印可する張力

（ $\sigma_D$ ）は、好ましくは $\sigma_T$ の1.01~10倍、より好ましくは1.03~5倍、さらに好ましくは1.05~2倍であることが望ましい。

【0033】RFL樹脂の付着量は、繊維重量に対して



2～7重量%が好ましい。RFL液の組成は特に限定されず、従来公知の組成をそのまま或いは手を加えて使用することが出来る。RFL液の好ましい組成としては、レゾルシンを0.1～10重量%、ホルマリンを0.1～10重量%、ラテックスを1～28重量%であり、より好ましい組成としてはレゾルシン0.5～3重量%、ホルマリン0.5～3重量%、ラテックス10～25重量%が望ましい。また、RFL液の乾燥温度としては好ましくは100～250℃、より好ましくは140～200℃であり、少なくとも10秒、好ましくは20～120秒間乾燥熱処理することが望ましい。

【0034】また、乾燥後のRFL付着コードは、引き続き熱処理を行うことが望ましい。乾燥後の熱処理温度として好ましくはポリケトン撚糸コードの最大熱収縮温度±50℃、より好ましくは最大熱収縮温度±10℃、最も好ましくは最大熱収縮温度±5℃であり、熱処理時間は好ましくは10～300秒、より好ましくは30～120秒が望ましい。

【0035】以上のような特性を具備するポリケトン繊維、ポリケトン繊維コードは、そのまま或いは繊維製品に加工され、衣料用、産業用、生活資材等の幅広い用途に適用可能である。なお、本発明において繊維製品とは、本発明のポリケトン繊維のみから構成される糸、中空糸、多孔糸、綿、紐、縄物、織物、不織布及びこれらを使用した衣類、医療用器具、生活資材、タイヤコード、ベルト、コンクリート補強材料等はもちろんのこと、該ポリケトン繊維を少なくとも一部に使用した繊維製品が含まれる。該繊維製品においては、ナイロン6、ナイロン6・6等のポリアミド繊維；ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル繊維；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン繊維；ポリビニルアルコール繊維、アラミド繊維、羊毛、ポリアクリロニトリル繊維、木綿、ビスコースレーヨン等のセルロース繊維などの従来公知の繊維と複合して用いてもよい。また、同一種の繊維であっても熱的・機械的特性の異なる繊維或いは繊度やフィラメント数の異なる繊維、または長繊維や短繊維、紡績糸などを複合して用いてもよい。本発明のポリケトン繊維は、タイヤコードやホー \*

$$\text{RFL 樹脂付着率 (\%)} = W_3 \times 10 / W_2 \times 100 \quad \dots (6)$$

【0038】(5) 熱収縮応力、最大熱収縮応力、最大熱収縮温度

東洋精機製作所(株)社製CORD-TESTER (Goodrich Type)を用いて、下記の条件で一定変位下における繊維およびコードの熱収縮力特性を測定した。

温度プログラム (Temperature Program) : EXPモード

Θ<sub>u</sub> : 250℃

T<sub>1</sub> : 3分

\*ス、ベルト等のゴム補強材料、コンクリート補強材料、フィルターやハウスラップ等の不織布、さらにはエアバッグやシート等の織物、漁網などの縄物、釣り糸、縫糸、ロープなどの産業用資材や生活用資材などに幅広く使用することが可能である。また、本発明の高い熱収縮力を有するポリケトン処理コードはキャップブライやエッジブライなどのタイヤ補強材、ベルト補強材として極めて有用である。

#### 【0036】

【実施例】本発明を下記の実施例などにより更に詳しく説明するが、それらは本発明の範囲を限定するものではない。実施例の説明中に用いられる各測定値の測定方法は次の通りである。

#### (1) 極限粘度

極限粘度  $[\eta]$  (dl/g) は次の定義式に基づいて求められる値である。

$$[\eta] = 11m(T-t) / (t \cdot C) \\ C \rightarrow 0$$

(式中の  $t$  及び  $T$  は、純度98%以上のヘキサフルオロイソプロパノール及び該ヘキサフルオロイソプロパノールに溶解したポリケトンの希釈溶液の25℃での粘度管の流過時間である。また、 $C$  は上記100ml中のグラム単位による溶質重量値である。)

#### (2) 繊度、引張強度、引張伸度、引張弾性率

JIS-L-1013に準じて測定した。引張弾性率は伸度0.1%における荷重と伸度0.2%における荷重から算出した初期弾性率の値を採用した。

【0037】(3) 撚りコードおよび処理コードの繊度

コード10m当たりの重量  $W_1$  (g) を計量し、 $W_1 \times 1000$  を撚りコードの繊度 (d tex) とした。

#### (4) RFL樹脂付着率

コード10m当たりの重量  $W_2$  (g) を計量する。次いで、処理コードを1mm長に細断して1.00gを精秤し、200mlのヘキサフルオロイソプロパノールにて攪拌下で60℃、2時間溶解する。溶解後の濾過残渣重量  $W_3$  (g) を精秤し、下式(6) からRFL樹脂付着率 (%) 及び処理コードの繊度を用いた。

初荷重 : 1/80 (g/d tex)

初期試料長 : 250mm

計測された温度-収縮力カーブから温度  $T$  における収縮力  $F_T$  (cN) を読みとり、 $F_T$  を試料の繊度 (d tex) で除して温度  $T$  における熱収縮応力  $\sigma_T$  (cN/d tex) を求めた。また、最大の収縮力  $F_{max}$  (cN) および最大の収縮力を示す温度  $T_{max}$  (℃) を読みとり  $T_{max}$  を最大熱収縮温度とした。さらに、 $F_{max}$  を試料の繊度 (d tex) で除した値を最大熱収縮応力  $\sigma_{max}$  (cN/d tex) を求めた。また、処理コードに

については $F_{max}$ をコードの最大熱収縮力(cN/コード)とした。

【0039】(6) 乾熱収縮率

$$\text{乾熱収縮率}(\%) = (L_b - L_a) / L_b \times 100 \quad \dots (7)$$

(ただし、 $L_b$ は熱処理前の繊維長、 $L_a$ は熱処理後の繊維長である。)

(7) 結晶化度

パーキンエルマー社製示差熱測定装置「ピリスル(Pyrisl)」を用いて下記条件で測定を行った。

測定温度 : 30℃ → 300℃

昇温速度 : 20℃/分

雰囲気 : 窒素、流量=200mL/分

得られた吸熱曲線において200℃~300℃の範囲で得られる最大の吸熱ピークの面積から計算される熱量 $\Delta H$ (J/g)より下記式(8)により算出した。

$$\text{結晶化度}(\%) = \Delta H / 225 \times 100 \quad \dots (8) \quad *$$

$$\text{結晶配向度}(\%) = (180 - H) / 180 \times 100 \quad \dots (9)$$

【0041】(実施例1) 常法により調製したエチレンと一酸化炭素が完全交互共重合した極限粘度5.3のポリケトンポリマーを、塩化亜鉛65重量%/塩化ナトリウム10重量%含有する水溶液に添加し、80℃で2時間攪拌溶解しポリマー濃度8重量%のドープを得た。このドープを80℃に加温し、20 $\mu$ m焼結フィルターでろ過した後に、80℃に保温した紡口径0.10mm $\phi$ 、50ホールの紡口より10mmのエアーギャップを通した後に5重量%の塩化亜鉛を含有する18℃の水中に吐出量2.5cc/分の速度で押出し、速度3.2m/分で引きながら凝固糸条とした。引き続き凝固糸条を濃度2重量%、温度25℃の硫酸水溶液で洗浄し、さらに30℃の水で洗浄した後に、速度3.2m/分で凝固糸を巻取った。この凝固糸にIRGANOX1098

(Ciba Specialty Chemicals社製)、IRGANOX1076(Ciba Specialty Chemicals社製)をそれぞれ0.05重量%ずつ(対ポリケトンポリマー)含浸せしめた後に、該凝固糸を240℃にて乾燥後、仕上剤を付与して未延伸糸を得た。

【0042】仕上剤は以下の組成のものを用いた。オレイン酸ラウリルエステル/ビスオキシエチルビスフェノールA/ポリエーテル(プロピレンオキシド/エチレンオキシド=35/65;分子量20000)/ポリエチレンオキシド10モル付加オレイルエーテル/ポリエチレンオキシド10モル付加ひまし油エーテル/ステアリルスルホン酸ナトリウム/ジオクチルリン酸ナトリウム=30/30/10/5/23/1/1(重量%比)。得られた未延伸糸を1段目を240℃で、引き続き258℃で2段目、268℃で3段目、272℃で4段目の延伸を行った後に、引き続き5段目に200℃で1.08倍(延伸張力1.8cN/dtex)の5段延伸を行い、巻取機にて巻取った。未延伸糸から5段延伸糸まで

\*オープン中で150℃、30分の乾熱処理を行い、熱処理前後の繊維長を、1/30(cN/dtex)の荷重をかけて計測して下式(7)により求めた。

※【0040】(8) 結晶配向度

株式会社リガク製イメージングプレートX線回折装置

「リント(RINT)」2000を用いて下記の条件で繊維の回折像を取り込んだ。

X線源 : CuK $\alpha$ 線

出力 : 40KV 152mA

カメラ長 : 94.5mm

測定時間 : 3分

得られた画像の $2\theta = 21^\circ$ 付近に観察される(110)面を円周方向にスキャンして得られる強度分布の半値幅Hから下記式(9)により算出した。

の全延伸倍率は17.1倍であった。この繊維は強度15.6cN/dtex、伸度4.2%、弾性率347cN/dtexと高物性を有しており、乾熱収縮率が4.3%、最大熱収縮応力0.92cN/dtexと高い熱収縮特性を具備していた。本発明の実施例のポリケトン繊維および燃糸コードの繊維特性および熱処理条件を下記の実施例2~実施例15の結果と併せて表1にまとめて示す。

【0043】(実施例2) 実施例1において5段目を150℃で1.05倍の延伸として巻き取った。

(実施例3) 実施例1において5段目を250℃で1.10倍の延伸として巻き取った。

(実施例4) 実施例1において5段目を265℃で1.14倍の延伸として巻き取った。

(実施例5) 実施例1において4段目を263℃で1.17倍の延伸として巻き取った。

(実施例6) 実施例1において2.3cN/dtexの張力で272℃で4段延伸を行い、引き続き2.3cN/dtexの張力を掛けたまま、風速2m/秒の冷却風により表面を15℃に冷却した鏡面ロール上を7周通して急冷却した後に巻き取り機にて巻き取った。

【0044】(実施例7) 実施例1において得られたドープを用い、紡口径0.10mm、L/D=1、250ホールの紡口より12.5cc/分の速度で押出し、凝固させた。凝固糸を引き続き濃度2重量%の硫酸水溶液で洗浄し、さらに30℃の水で洗浄した後、巻取速度2.5m/分で巻取り、さらに得られた糸状物を240℃にて乾燥して未延伸糸を得た。この未延伸糸を240℃で1段目の延伸を行った後に、260℃で2段目、270℃で3段目、265℃で1.20倍の延伸を行い、トータルで16.3倍の延伸を行った。

(実施例8) 常法により調製したエチレンと一酸化炭素が完全交互共重合した極限粘度2.8のポリケトンポリ

マーを、塩化亜鉛 65 重量% / 塩化ナトリウム 10 重量% 含有する水溶液に添加し、80℃で2時間攪拌溶解しポリマー濃度 18 重量% のドープを得た。このドープを実施例 1 と同様の温度、処方で紡糸、乾燥を行った。この未延伸糸を 1 段目 240℃、2 段目 255℃、3 段目 268℃ の延伸を行い、さらに 4 段目を 263℃ で 1.22 倍、全延伸倍率 17.3 倍の 4 段延伸を行った。

【0045】（実施例 9）常法により調製したエチレンと一酸化炭素が完全交互共重合した極限粘度 9.8 のポリケトンポリマーを、塩化亜鉛 65 重量% / 塩化ナトリウム 10 重量% 含有する水溶液に添加し、80℃で2時間攪拌溶解しポリマー濃度 5.5 重量% のドープを得た。このドープを実施例 1 と同様の温度、処方で紡糸、乾燥を行った。この未延伸糸を 1 段目 240℃、2 段目 255℃、3 段目 268℃ の延伸を行い、さらに 4 段目を 263℃ で 1.11 倍、全延伸倍率 14.2 倍の 4 段延伸を行った。

（実施例 10）実施例 1 において溶剤に塩化亜鉛 40 重量% / 塩化カルシウム 30 重量% 含有する水溶液を用いる他は同様の紡糸条件で紡糸、乾燥を行った。この未延伸糸を 1 段目 240℃、2 段目 255℃、3 段目 270℃ の延伸を行い、さらに 4 段目を 265℃ で 1.20 倍、全延伸倍率 16.3 倍の 4 段延伸を行った。

【0046】（実施例 11）実施例 1 の処方で得られた乾燥糸を 19 本合糸し、実施例 1 で用いた仕上げ剤を付与した後に、1 段目を 240℃ で、引き続き 258℃ で 2 段目、270℃ で 3 段目の延伸を行い、引き続き 4 段目に 265℃ で 1.14 倍（延伸張力 1.5 cN/dtex \* (RFL 液組成)

レゾルシン	22.0 部
ホルマリン (30 重量%)	30.0 部
水酸化ナトリウム (10 重量%)	14.0 部
水	570.0 部
ビニルピリジンラテックス (41 重量%)	364.0 部

得られた処理コードの性能および Dip 処理条件を以下の実施例 17~19 の結果と併せて表 2 にまとめて示す。

【0049】（実施例 17~18）実施例 16 と同様の処方で浸漬 (Dip) 処理条件を変えて処理コードを得た。

（実施例 19）実施例 15 で得られた撚糸コードを用い、実施例 16 と同様の処方で浸漬 (Dip) 処理を行い処理コードを得た。

（実施例 20）実施例 13 で得られたポリケトンマルチフィラメントをステープラーにて平均糸長 35mm の短繊維からなるスライバーとした。この短繊維を撚り係数 60（メートル番手）にて単糸に精紡し紡績糸を得た。この紡績糸は高い熱収縮性を有していた。

【0050】（比較例 1）実施例 1 で得られた 5 段延伸前の 4 段延伸糸は強度 15.4 cN/dtex、弾性率

\*ex)、全延伸倍率 16.1 倍の 4 段延伸を行った後に巻き取り機にて巻き取った。

（実施例 12）実施例 11 の 4 段延伸糸を、1.5 cN/dtex の延伸張力を掛けたまま、表面を 15℃ に冷却した鏡面ロール上を 7 周通した後に、引き続き 75℃ に加熱した梨地ロール上で 0.995 倍の緩和熱処理を行ってから巻き取り機にてチーズ状パッケージ形態で巻き取り、巻き重量 1.5 kg のチーズ状パッケージを得た。このパッケージでは巻きしまりは小さく、容易に巻き取り機より取り外せ、パッケージからの糸の解除も容易に出来た。

【0047】（実施例 13）実施例 12 で得られたポリケトン延伸糸を双糸し、撚り数 390 回/m で下撚り (Z 撚り) および上撚り (S 撚り) を行い、撚り係数 20000 の撚糸コードを得た。この撚糸コードは高い熱収縮応力と熱収縮率を有していた。

（実施例 14）撚り数を 250 回/m とする以外は実施例 13 と同様にして下撚りおよび上撚りを行い、撚り係数 12800 の撚糸コードを得た。

（実施例 15）撚り数を 100 回/m とする以外は実施例 13 と同様にして下撚りおよび上撚りを行い、撚り係数の 5100 の撚糸コードを得た。

【0048】（実施例 16）実施例 13 で得られた撚糸コードを下記の液組成のレゾルシン-ホルマリン-ラテックス (RFL) 接着剤に浸漬し、160℃ で 60 秒熱処理後、引き続き 215℃ で 60 秒の乾燥、さらに 215℃ で 60 秒間の熱セットを行い、処理コードを得た。

331 cN/dtex と繊維物性は優れていたが、最大熱収縮応力は 0.79 cN/dtex と収縮力が不十分であった。比較例に用いたポリケトン繊維および撚糸コードの特性および熱処理条件を下記の比較例 2~比較例 11 の結果と併せて表 3 にまとめて示す。

（比較例 2）実施例 1 で得られた未延伸糸は、強度・弾性率の繊維物性、最大熱収縮応力の全ての性能において全く不十分であった。

（比較例 3）実施例 1 において、未延伸糸を 240℃ で 6 倍の 1 段延伸を行った延伸糸は、強度、弾性率等の力学物性および最大熱収縮応力ともに不十分であった。

【0051】（比較例 4）実施例 1 において、未延伸糸を 1 段目 240℃、2 段目 255℃、3 段目 265℃ でトータル延伸倍率が 12 倍の 3 段延伸を行った。この延伸糸は強度、弾性率等の繊維物性は良好であったが、最大熱収縮応力が不十分であった。

(比較例 5) 実施例 1 において 5 段目を 270℃、1.05 倍の 5 段延伸としたが、最大熱収縮応力は 0.78 cN/dtex と不十分であった。

(比較例 6) 実施例 1 において 5 段目を 200℃、1.00 倍の 5 段延伸としたが、最大熱収縮応力は不十分であった。

【0052】(比較例 7) 実施例 1 において 5 段目を 200℃、0.98 倍の 5 段延伸としたが、最大熱収縮応力は全く不十分であった。

(比較例 8) 実施例 1 において 5 段目を 80℃、1.03 倍の 5 段延伸としたが、最大熱収縮応力は変化しなかった。

(比較例 9) 実施例 1 において、2.3 cN/dtex の張力で 272℃で 4 段延伸を行い、引き続き 2.3 cN/dtex の張力を掛けたまま、表面温度 80℃の鏡面ロール上を 7 周通した後に巻取機にて巻取った。

【0053】(比較例 10) 実施例 1 の処方で得られた乾燥糸を 19 本合糸し、実施例 1 で用いた仕上剤を付与した後に、1 段目を 240℃で、引き続き 258℃で 2 段目、268℃で 3 段目、4 段目で 272℃の全延伸倍率 16.6 倍の延伸を行った後に、引き続き 75℃に加熱した梨地ロール上で熱処理を行ってから巻取機にて巻

(比較例 11) 比較例 10 で得た延伸糸を用いて、実施例 13 と同様の処方で双糸し、撚り数 390 回/m で下撚りおよび上撚りを行い、撚り係数 20000 の撚糸コードを得た。この撚糸コードは熱収縮応力 0.58 cN/dtex であった。

【0054】(比較例 12) 比較例 11 で得た撚糸コードを用いて実施例 13 と同じ組成の RFL 液を用いて熱処理を行いポリケトン処理コードを得たが、得られた処理コードの最大熱収縮応力は不十分であった。得られた処理コードの性能および浸漬 (Dip) 処理条件を以下の比較例 13～17 の結果と併せて表 4 にまとめて示す。

(比較例 13～14) 比較例 12 と同様の処方で、浸漬 (Dip) 処理条件を変えて処理コードを得た。

(比較例 15～17) 実施例 13 で得た撚糸コードを用いて、浸漬 (Dip) 処理条件を変える以外は実施例 14 と同様にして処理コードを得た。それら実施例 1～19 及び比較例 1～17 の結果を下記表 1～4 にまとめた。

【0055】表 1 は、本発明のポリケトン繊維 (実施例 1～15) の延伸条件、繊維特性および繊維構造を表すものである。

【表 1】

	延伸条件		繊維物性						繊維構造	
	$\Delta T$ ( $^{\circ}C$ )	最終延伸倍率 (倍)	繊維度 (dtex)	強度 (cN/dtex)	伸度 (%)	弾性率 (cN/dtex)	乾熱収縮率 (%)	最大熱収縮応力 (cN/dtex)	最大熱収縮温度 ( $^{\circ}C$ )	結晶化度 結晶配向度 (%) (%)
実施例1	72	1.08	67.5	15.6	4.2	347	4.3	0.92	213	74.2 98.5
実施例2	122	1.05	69.3	15.1	4.7	340	4.0	0.91	217	74.5 98.3
実施例3	22	1.10	67.1	15.2	4.1	377	4.5	1.01	220	76.2 98.1
実施例4	7	1.14	66.3	14.4	3.9	401	3.5	1.03	194	74.1 97.7
実施例5	5	1.17	78.5	12.3	5.1	233	4.1	1.00	204	74.1 99.0
実施例6	-	-	70.2	15.3	4.3	334	3.9	0.83	219	76.6 97.2
実施例7	5	1.20	348.1	14.3	4.0	295	4.2	0.88	198	74.8 96.5
実施例8	5	1.22	150.3	13.8	4.7	315	3.5	0.90	200	77.9 96.9
実施例9	5	1.11	53.1	14.1	4.9	253	3.7	0.84	201	73.2 98.4
実施例10	5	1.20	68.7	14.0	4.8	301	3.8	0.90	197	75.5 97.2
実施例11	5	1.14	1301.0	14.4	3.9	309	4.1	0.93	211	74.9 97.1
実施例12	5	1.14	1319.0	14.1	4.0	289	3.7	0.91	213	73.3 96.5
実施例13	-	-	2892.0	7.4	5.7	188	2.7	0.62	215	- -
実施例14	-	-	2799.0	10.2	5.2	213	2.9	0.66	211	- -
実施例15	-	-	2709.0	12.0	4.8	232	3.1	0.70	214	- -

(注)  $\Delta T = (\text{最終の1段階前の延伸温度 } T_0) - (\text{最終延伸温度 } T_L)$

【0056】表2は、本発明のDip処理条件およびポ

リケトン処理コードの特性(実施例16~19)を表すものである。

【表2】

			実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
ティップ処理条件	RFL浸漬温度	℃	160	160	155	160
	RFL浸漬張力	cN/cord	1320	1320	1280	1394
	$(\sigma_D / \sigma_T)_1$	倍	1.05	1.05	1.05	1.05
	RFL浸漬時間	秒	60	60	60	60
	乾燥温度	℃	215	215	200	214
	乾燥張力	cN/cord	1893	2705	2080	2193
	$(\sigma_D / \sigma_T)_2$	倍	1.05	1.50	1.20	1.15
	乾燥時間	秒	60	60	60	60
	セット温度	℃	215	220	200	214
	セット張力	cN/cord	1983	1988	1995	2288
	$(\sigma_D / \sigma_T)_3$	倍	1.10	1.10	1.15	1.20
	セット時間	秒	60	60	60	60
RFL樹脂付着率			6.2	6.1	6.5	4.9
コード物性	強力	cN/dtex	7.8	7.7	7.6	12.3
	伸度	%	5.3	5.1	5.2	4.6
	乾熱収縮率	%	1.8	2.4	2.2	3.1
	最大熱収縮応力	cN/dtex	0.28	0.31	0.29	0.40
	最大熱収縮温度	℃	232	234	229	228
	最大熱収縮力	cN/cord	807	899	840	1079

(注) ①  $(\sigma_D / \sigma_T)_1$  = RFL浸漬時の張力/撚糸コードのREF浸漬温度における熱収縮力

②  $(\sigma_D / \sigma_T)_2$  = 乾燥張力/撚糸コードの乾燥温度における熱収縮力

③  $(\sigma_D / \sigma_T)_3$  = セット張力/撚糸コードのセッ

ト温度における

30 【0057】表3は、比較例（比較例1～11）のポリケトン繊維延伸条件および繊維特性を表すものである。

【表3】

	延伸条件		繊維物性						繊維構造	
	$\Delta T$ ( $^{\circ}C$ )	最終延伸倍率 (倍)	繊維度 (dtex)	強度 (cN/dtex)	伸度 (%)	弾性率 (cN/dtex)	乾熱収縮率 (%)	最大熱収縮応力 (cN/dtex)	最大熱収縮温度 ( $^{\circ}C$ )	結晶化度 結晶配向度 (%) (%)
比較例1	-4	1.24	68.6	15.4	4.9	331	2.9	0.79	213	77.1 98.3
比較例2	-	-	1125.0	0.8	15.1	15	1.1	0.03	154	46.3 57.1
比較例3	-	6.00	189.1	5.1	9.8	68	3.5	0.45	188	68.4 93.6
比較例4	-10	1.29	116.1	11.2	6.8	176	3.0	0.71	203	74.9 96.7
比較例5	2	1.05	65.3	15.5	4.1	352	3.4	0.71	215	76.2 98.5
比較例6	72	1.00	68.6	15.3	4.5	342	1.9	0.49	210	75.4 97.9
比較例7	72	0.98	70.1	15.2	4.5	338	0.4	0.42	219	76.3 96.9
比較例8	192	1.03	68.5	15.4	4.9	336	3.1	0.79	215	77.0 98.1
比較例9	192	1.00	69.3	15.1	5.1	332	2.2	0.71	216	76.3 97.2
比較例10	-4	1.25	1322.0	14.1	4.3	287	2.3	0.70	215	74.1 97.5
比較例11	-	-	2891.0	7.9	6.6	198	2.1	0.57	216	- -

(注)  $\Delta T = (\text{最終の1段階前の延伸温度 } T_B) - (\text{最終延伸温度 } T_L)$

【0058】表4は、比較例（比較例12～17）の燃

糸コードのDip処理条件およびポリケトン処理コードの特性を表すものである。

【表4】



			比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
デ ィ ッ プ 処 理 条 件	RFL浸漬温度	℃	160	160	160	160	160	160
	RFL浸漬張力	cN/cord	1242	744	990	1250	750	998
	$(\sigma_D / \sigma_T)_1$	倍	1.00	0.60	0.80	1.00	0.60	0.80
	RFL浸漬時間	秒	60	60	60	60	60	60
	乾燥温度	℃	216	226	216	215	225	215
	乾燥張力	cN/cord	1770	1652	1420	1802	1680	1440
	$(\sigma_D / \sigma_T)_2$	倍	1.00	1.00	0.80	1.00	1.00	0.80
	乾燥時間	秒	60	60	60	60	60	60
	セット温度	℃	216	226	216	215	225	215
	セット張力	cN/cord	1855	1320	850	1450	1002	1079
	$(\sigma_D / \sigma_T)_3$	倍	1.00	0.80	0.60	0.80	0.60	0.60
	セット時間	秒	60	60	60	60	60	60
	RFL樹脂付着率	%	6.4	7.3	6.9	6.2	7.0	6.6
コ ー ド 物 性	強力	cN/dtex	7.8	7.4	7.6	7.9	7.6	7.5
	伸度	%	5.3	5.4	5.5	5.1	5.0	5.1
	乾熱収縮率	%	0.8	0.3	0.4	0.7	0.6	0.4
	最大熱収縮応力	cN/dtex	0.17	0.12	0.14	0.17	0.16	0.12
	最大熱収縮温度	℃	228	229	232	225	225	229
	最大熱収縮力	cN/cord	491	347	405	492	463	348

(注) ①  $(\sigma_D / \sigma_T)_1$  = RFL浸漬時の張力/撚糸コードのREF浸漬温度における熱収縮力

②  $(\sigma_D / \sigma_T)_2$  = 乾燥張力/撚糸コードの乾燥温度における熱収縮力

③  $(\sigma_D / \sigma_T)_3$  = セット張力/撚糸コードのセット温度における

【0059】

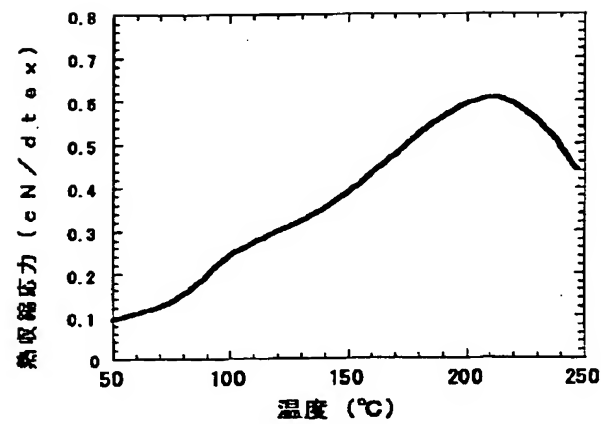
【発明の効果】本発明のポリケトン繊維は高強度・高弾性率の優れた力学物性を有するのみでなく、熱収縮応力および乾熱収縮率が高く、熱時に強い収縮性を発揮する。また、該ポリケトン繊維を撚糸した撚糸コード、接着剤を付与した処理コードは、加工時や使用時に熱を受

けた際に材料を締め付ける性能が要求される用途、例えばタイヤやベルト、ホースのゴム補強材料において製品の外周部、表面部に用いられるコード材料やFRP等の産業用資材用途に極めて有用である。本発明のポリケトン処理コードは従来の熱可塑性繊維からなるコードを超える優れた熱収縮力を示すため、使用する繊維の本数を減らすことも可能であり、キャッププライやベルトプライに適用した場合にはタイヤやベルトの更なる軽量化も可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のポリケトン撚糸コードの熱収縮応力の温度に対する関係を表すグラフである。

【図1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4L033 AA06 AB01 AB03 AC11 CA34  
CA68 CA70  
4L035 BB02 BB89 BB91 EE01 EE08  
EE20 FF01  
4L036 MA04 MA33 MA35 PA01 PA03  
PA21 PA26 RA03 UA07 UA30